

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146681

(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl.

C23F 4/00
C01B 7/00
C09K 13/08
C23C 16/44
C23G 5/00

(21)Application number : 01-283541

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1989

(72)Inventor : ARAI HIROMICHI

(54) MIXED GAS COMPOSITION FOR CLEANING**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a mixed gas compsn. for cleaning capable of efficiently removing unnecessary deposits on a thin film forming device by mixing NF3 with F2, Cl2 or halogen fluoride in a specified ratio.

CONSTITUTION: NF3 is mixed with 0.05-20 vol.% at least one among F2, Cl2 and halogen fluoride to obtain a mixed gas compsn. for effectively removing deposits such as a metal and compds. thereof deposited on the inner wall of a device and a jig in a thin film forming process. This compsn. is based on NF3 hardly causing problems such as contamination, the low reactivity of NF3 is compensated by mixing with the prescribed amt. of at least one among F2, Cl2 and halogen fluoride having high reactivity and cleaning speed is increased without using plasma, etc. ClF, ClF3, ClF5, BrF3, BrF5, IF5 or IF7 may be used as the halogen fluoride. Since the mixed gas compsn. emits irritant odor, a leak of the compsn. can easily be detected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-146681

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月21日

C 23 F 4/00
C 01 B 7/00
C 09 K 13/08
C 23 C 16/44
C 23 G 5/00

E 7179-4K
9041-4C
7043-4H
8722-4K
8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 クリーニング用混合ガス組成物

⑯ 特 願 平1-283541

⑰ 出 願 平1(1989)10月31日

⑱ 発 明 者 新 井 博 通 埼玉県狭山市水野471-38

⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
社

⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

クリーニング用混合ガス組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 三フッ化窒素にフッ素、塩素、フッ化ハロゲンのうち少なくとも一種類のガスを0.05~20vol %混合した混合ガス組成物よりなることを特徴とするクリーニング用混合ガス組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、CVD、真空蒸着、スパッタリング溶射などの薄膜形成プロセスにおいて、目的物以外の装置内壁や治具等に堆積した堆積物を除去するためのクリーニング用混合ガス組成物に関する。

〔従来の技術〕

アモルファス太陽電池、液晶デバイス、集積回路等を製造するプロセスにおいて、CVDやスパッタリングは重要な製造工程の一つである。

一方これらの薄膜製造プロセスにおいて薄膜を

形成すべき目的物以外の装置内壁や治具に多量の堆積物が堆積し、装置内部でパーティクルを発生させたり堆積物の剝離を起こし生産性を悪化させたり歩留まりの低下を起こすことが問題となっている。

これらの堆積物を取り除くための方策としては①機械的研磨などの物理的方法、②酸アルカリなどの水溶液による湿式エッチング法、③CF₄・SF₆・NF₃・C₂F₄などによるガスエッチング法の三種類の手段がとられている。このうち①および②の方法はクリーニングを行うために装置を解体する必要があることから装置稼働率の低下を招いたり、治具や装置を破損させたりする等の問題点を有する。一方③のガスエッチングプロセスは比較的新しい方法で装置を解体する必要のないことから、装置の休止時間を短くするために最近普及が進んでいる方法である。

しかしながらこのガスエッチングプロセスにもいくつかの問題点が存在し万全な方法とは言い難い。たとえばCF₄やSF₆を用いた場合には、

特開平3-146681(2)

クリーニングを行うためにプラズマ放電が必要であるばかりでなく炭素化合物や硫黄化合物を堆積させ、新たな汚染の原因となることがある。一方 C_2F_6 を用いたクリーニングは C_2F_4 の反応性が強いので必ずしもプラズマを必要としないが使用できる材質が限定されたり、液化ガスであるため供給システムに特別な工夫を要する等の難点がある。 NF_3 を用いたクリーニングは前記の方法に比較し問題の少ないプロセスではあるが、クリーニングのためにプラズマ放電が必要でありプラズマの届かない部分のクリーニング速度が著しく遅い等の問題点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、鋭意検討の結果これらの問題点を解決し薄膜形成装置の不要堆積物を効率的に除去しクリーニングする混合ガス組成物を見いだして本発明に到った。

すなわち本発明は、三フッ化窒素にフッ素、塩素、フッ化ハロゲンのうち少なくとも一種類のガスを0.05～20vol %混合した混合ガス組成物より

なることを特徴とするクリーニング用混合ガス組成物を提供するのである。

本発明の主成分となるのは現在最も問題点の少ない三フッ化窒素であり、該ガスを基本組成とし反応性の強いフッ素、塩素、フッ化ハロゲンの少なくとも一つを混合し、三フッ化窒素の反応性の弱さを補い薄膜形成装置内部に堆積した金属またはその化合物よりなる堆積物を効果的にクリーニングすることができる。

本発明のフッ化ハロゲンとして、 C_2F_4 、 C_2F_6 、 C_2F_8 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_3 、 IF_5 等が例示でき、これらのガスは単独でも混合ガスとしても用いることができる。また上記したように、三フッ化窒素に混合するガスとしては、フッ素、塩素、フッ化ハロゲンの内、少なくとも一種類のガスが含まれていればよく、もちろん二種類以上を混合してもよい。混合するガスの量としては、合計で0.05～20vol %であればよく、0.05%より少ない場合は混合したガスの効果が現れず、一方20vol %より多い場合は材質によっては腐食

等がおこりやすく、エッチング速度をコントロールしにくくなるため好ましくない。

本発明が対象とする薄膜形成装置内部の堆積物とはW、Si、Ti、V、As、Ge、P、B、Mo、Nb、Ta、Te、Re、Os、Ir、Sb等の金属およびそれらの化合物、具体的には窒化物、酸化物、硫化物、炭化物およびこれらの金属間化合物または前記金属の合金が挙げられる。

一方、これらの堆積物のクリーニングを目的として本発明の混合ガス組成物を使用する場合、クリーニング速度の調節を目的として酸素や窒素、ヘリウム等の希ガス等で希釈することも可能である。また従来三フッ化窒素をクリーニングガスとして用いてきた薄膜形成装置に本発明の混合ガス組成物を使用することは可能であり当該混合ガスを用いるために特別な工夫は不要である。

さらに本発明の混合ガス組成物をクリーニングに使用する場合の二次的な効果として作業環境におけるガス漏洩時の検知警報システムの改善を可能とすることが挙げられる。三フッ化窒素は無色

無臭のガスであり万一漏洩した場合の検知は検知警報器のアラームによっているのが現状である。

しかしこれらの検知警報器は未だ技術的に不完全で三フッ化窒素以外の多くのガスに干渉性を持っており、多くの誤報を発生し度々生産を中止させる原因となっている。一方混合されるフッ素、塩素、フッ化ハロゲン等は非常に強い刺激臭を持っているため極微量の漏洩であっても十分に認知できるだけでなく独立した検知警報器も知られている。従って、本発明の混合ガス組成物を使用する作業環境に三フッ化窒素とフッ素等混合されるガスの両方の警報器を配備することにより当該混合ガスが漏洩した場合に誤報無しに検知することが可能となる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

アモルファスシリコンをプラズマCVD法で10回成膜し、電極部に約3 μ m、CVD炉炉壁に約2,000 \AA のアモルファスシリコンの堆積している

特開平3-146681 (3)

装置を用いてクリーニング試験を実施した。

プラズマCVD装置 (SUS316製円筒形)

内径 450 mm

高さ 300 mm

電極

上部電極直径 150 mm

下部電極直径 100 mm

電極間距離 50 mm

高周波電源周波数 13.56 MHz

クリーニング条件

炉内圧力 5.0 mTorr

温度 常温

印加電力 0.315 W/cm²

ガス流量 150 SCCM

ガス組成 NF₃ 95.2%

F₂ 4.8%

クリーニング時間 35分

結果:

クリーニング完了後プラズマCVD装置を解放し内部を点検した。35分間のクリーニングで装

置内部に堆積していたアモルファスシリコンは完全に除去されステンレスの地肌が露出していた。さらに排気管内部に堆積していた粉末状堆積物もほとんど除去され目視によっては認められなかった。

比較例 1

アモルファスシリコンをプラズマCVD法で10回成膜し、電極部に約3 μm、CVD炉内壁に約2,000 Åのアモルファスシリコンの堆積している装置を用いてクリーニング試験を実施した。比較試験に用いた装置は実施例に示した装置と同一の物である。

クリーニング条件

炉内圧力 5.0 mTorr

温度 常温

印加電力 0.315 W/cm²

ガス流量 150 SCCM

ガス組成 NF₃ 100%

クリーニング時間 35分

結果:

クリーニング完了後プラズマCVD装置を解放し内部を点検した。35分間のクリーニングで装置内部に堆積していたアモルファスシリコンはほぼ完全に除去されステンレスの地肌が露出していた。しかし排気管内部に堆積した粉末状堆積物はほとんどクリーニングされてなく目視による減少の確認は不可能であった。

実施例 2、比較例 2～3

本発明の混合ガス組成物と三フッ化窒素およびCF₄の効果の差を求めるために、単結晶シリコン、ガラス基板に堆積させた窒化けい素、黒鉛基板上に堆積させた炭化タングステンの3種類のテストピースをプラズマ放電電極の中心部から特定した距離に固定したのちプラズマエッチングを実施した。

エッチング装置は実施例 1 と同一の装置を用いてエッチング条件は

炉内圧力 5.0 mTorr

温度 常温

印加電力 0.315 W/cm²

ガス流量 150 SCCM

クリーニング時間 35分

であった。結果は表 1 に示すが、エッチング速度は触針式段差測定機 (段差計) を用いて行った。

表 1

	クリーニングガス の組成	エッチング 対象物	エッチング速度 (Å/分)			
			プラズマ電極中心部からの距離			
			20mm	100mm	140mm	180mm
実施例 2	NF ₃ : 95.2vol% F ₂ : 4.8vol%	単結晶Si	4,820	4,530	4,100	3,700
		窒化けい素	1,730	1,600	1,350	980
		WC	3,760	3,205	2,840	2,790
比較例 2	NF ₃ : 100vol%	単結晶Si	4,700	4,210	2,760	870
		窒化けい素	1,580	1,080	730	150
		WC	3,480	3,115	1,530	785
比較例 3	CF ₄ : 100vol%	単結晶Si	830	680	110	15
		窒化けい素	628	490	75	----
		WC	643	505	16	----

表 1 に示したとおり、実施例においては放電電極から離れてもエッチング速度が余り大きく減少

特開平3-146681(4)

していないのに比較し、比較例においては放電電極から離れるにしたがいエッチング速度に急然とした差が認められ、本発明のクリーニング用混合ガス組成物が薄膜形成装置のクリーニングに適していることが認められる。

【発明の効果】

本発明のクリーニング用混合ガス組成物は、三フッ化窒素を主成分とし反応性に優れるフッ素、塩素、フッ化ハロゲン等を混合したものでプラズマ発生装置を内蔵した薄膜形成装置のクリーニングに効果的なガスを提供するものであり、従来用いられたクリーニングガスと比較して優れたクリーニング性能を有し、各種プラズマ発生機を内蔵した装置のクリーニングを簡便にし装置稼働率の向上を可能ならしめるものである。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂本 栄一

